

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181763

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

G22C 19/00
H01M 4/38

(21)Application number : 11-367965

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : YASUDA KIYOTAKA
SAKAGUCHI YOSHIKI
SAKAI MINORU
MUKAI DAISUKE

(54) HYDROGEN STORAGE ALLOY.

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen storage alloy having excellent hydrogen storage characteristics, particle size reduction characteristics, initial characteristics and output characteristics and also having high reliability in durability and preservability by reducing the content of cobalt and incorporating no aluminum being corrosive component into the alloy.

SOLUTION: This hydrogen storage alloy has a CaCu₅ type crystal structure expressed by the general formula of $MmNi_aMnbCocCud$ (wherein, Mm is misch metal, $3.7 \leq a \leq 4.2$, $0.3 < b \leq 0.6$, $0.2 \leq c \leq 0.4$, $0 < d \leq 0.4$ and $5.00 \leq a+b+c+d \leq 5.35$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-181763
(P2001-181763A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|---------------------------|------|---------------|-------------|
| C 2 2 C 19/00 | | C 2 2 C 19/00 | F 5 H 0 5 0 |
| H 0 1 M 4/38 | | H 0 1 M 4/38 | A |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|---------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-367965 | (71) 出願人 | 000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月24日(1999. 12. 24) | (72) 発明者 | 安田 清隆 広島県竹原市港町1-8-11 |
| | | (72) 発明者 | 坂口 善樹 広島県竹原市本町2-7-1 |
| | | (72) 発明者 | 酒井 実 広島県竹原市塩町3-19-10 |
| | | (72) 発明者 | 向井 大輔 広島県竹原市本町2-7-1 |
| | | (74) 代理人 | 100076532 弁理士 羽鳥 修 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57) 【要約】

【課題】 コバルトの含有割合を少なくすることと同時に、合金中の腐食成分であるアルミニウムを含有しない組成において、水素吸蔵特性に優れると共に、微粉化特性や良好な初期特性や出力特性を有し、しかも耐久性や保存性について高い信頼性を有する水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 一般式

$MmNi_aMn_bCo_cCu_d$

(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.7 \leq a \leq 4.2$ 、 $0.3 < b \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $5.00 \leq a+b+c+d \leq 5.35$) で表される $CaCu_2$ 型の結晶構造を有することを特徴とする水素吸蔵合金。

(2)

特開2001-181763

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

$$\text{MmNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cu}_d$$

(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.7 \leq a \leq 4.2$ 、 $0.3 < b \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $5.00 \leq a+b+c+d \leq 5.35$)で表されるCaCu₂型の結晶構造を有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 上記Mm中のLa量が水素吸蔵合金中の20～30重量%である請求項1記載の水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素吸蔵合金に関し、詳しくは合金中にコバルトの含有割合を少なくし、かつアルミニウムを含有せずに、微粉化特性及び水素吸蔵特性(PCT特性)に優れ、しかも電池特性として重要な、初期活性に優れるばかりか、電動工具等の高出力特性やハイブリッド電気自動車用途の低温特性が良好で、しかも耐久性や保存性について高い信頼性を有する水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、ニッケル-カドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケル-水素蓄電池(二次電池)が注目されている。この水素吸蔵合金は、現在では希土類系の混合物であるMm(ミッシュメタル)とNi、Al、Mn、Coとの5元素の水素吸蔵合金が汎用されている。

【0003】このMm-Ni-Mn-Al-Co合金は、La系のそれに比べて比較的安価な材料で負極を構成でき、サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉型ニッケル水素蓄電池を得ることができることから、電極材料として広く用いられている。

【0004】現在用いられているMm-Ni-Mn-Al-Co合金は、合金の微粉化を抑制してサイクル寿命を長くしているが、一般的にこの微粉化抑制のためには10重量%程度のCo(原子比で0.6～1.0)を必要とすることが知られている。また、優れた水素吸蔵特性及び耐食性を得るためにも一定量のCoの含有は必要とされている。

【0005】しかしながら、Coの含有率が高いとそれだけ原料コストが高くなり、原料コストの面から問題視されている。特に、電気自動車用電源(EV:Electric Vehicle)等の大型電池への適用やニッケル-水素蓄電池の更なる市場の増大に対しては、原料コストは、電極負極材料の選定において大きな割合を占め、このことが問題となっていた。

【0006】このような問題を解決するために、特開平9-213319号公報には、Mm-Ni-Mn-Al

-Co系合金の組成を変化させ、これにさらに少量の1元素を加えることが提案されている。同公報に記載の水素吸蔵合金粉末を負極に用いることによって、Coが少量にも拘わらず、合金の微粉化による負極の劣化を一定限度抑制し、電池のサイクル寿命を長くすることができる。

【0007】しかしながら、特開平9-213319号公報にある組成合金は、必ずしも特性が安定しておらず、そのため本発明者らによる特開平11-152533号公報では、良好な初期活性を得るための組成と製造方法が提案されており、これにより低Co合金は特定の用途で使用されるに至っている。

【0008】しかるに、同公報(特開平9-213319号公報、特開平11-152533号公報)に開示の水素吸蔵合金を用いた場合には、出力特性、特に低温での出力が十分ではなく、電動工具等の高出力特性やハイブリッド電気自動車用途としては使用できないという問題がある。

【0009】さらに、水素吸蔵合金には特に電気自動車に適用した場合、長期使用時の耐久や高温保存時の腐食に対して高い信頼性が求められている。しかしながら、一般に広く使用されている水素吸蔵合金には、特性維持、特に合金の水素吸蔵圧力の低下のために必要とされている必須元素のAlが、一定量含有されており、このAlが電池の充放電サイクル時や保存時に腐食して電池劣化を起こすことが問題となっている。

【0010】従って、本発明の目的は、コバルトの含有割合を少なくすることと同時に、合金中の腐食成分であるアルミニウムを含有しない組成において、水素吸蔵特性に優れると共に、微粉化特性や良好な初期特性や出力特性を有し、しかも耐久性や保存性について高い信頼性を有する水素吸蔵合金を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は種々の研究を重ねた結果、マンガンを一定量含有し、かつアルミニウムを含有せず、またミッシュメタル中のランタン量を調整し、ABx型合金組成を特定の化学量論比とすることによって、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0012】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、一般式

$$\text{MmNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Cu}_d$$

(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.7 \leq a \leq 4.2$ 、 $0.3 < b \leq 0.6$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $5.00 \leq a+b+c+d \leq 5.35$)で表されるCaCu₂型の結晶構造を有することを特徴とする水素吸蔵合金を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の水素吸蔵合金は、一般式MmNi_aMn_bCo_cCu_d

(式中、Mmはミッシュメタル、 $3.7 \leq a \leq 4.2$ 、

0.3 < b ≤ 0.6, 0.2 ≤ c ≤ 0.4, 0 < d ≤ 0.4, 5.00 ≤ a + b + c + d ≤ 5.35) で表される CaCu₃ 型の結晶構造を有するものである。

【0014】ここで、MmはLa、Ce、Pr、Nd、Sm等の希土類系の混合物であるミッシュメタルである。Mm中のLaの含有量は、60～90重量%（水素吸蔵合金中では20～30重量%）であることが望ましい。また、この水素吸蔵合金は、CaCu₃ 型の結晶構造を有するAB₃型水素吸蔵合金であり、AB_{3.00}～_{3.35}のBサイトリッチの非化学量論組成である。

【0015】この水素吸蔵合金において、Ni、Mn、Co、Cuの組成割合（原子比）は、下記の関係の有するものである。すなわち、Niの割合は3.7 ≤ a ≤ 4.2であり、Mnの割合は0.3 < b ≤ 0.6であり、Coの割合は0.2 ≤ c ≤ 0.4であり、Cuの割合は0 ≤ d ≤ 0.4であり、かつa + b + c + dが5.00～5.35の範囲にある。

【0016】上記のように、Niの割合aは3.7～4.2、望ましくは3.9～4.1であり、aが3.7未満では初期活性特性や出力特性が良好でなく、4.2を超えると微粉化特性や寿命特性の劣化が認められる。

【0017】Mnの割合bは0.3超～0.6、好ましくは0.35～0.5であり、bが0.3以下であると水素吸蔵合金トータルの腐食を抑制できず、また0.6を超えると casting の条件によっては結晶粒界の均質化のための熱処理を施してもMnを含む偏析を消失できない部位が生じ、腐食を促進する場合が認められ、耐久性や保存性について高い信頼性が得られない。

【0018】Coの割合cは0.2～0.4であり、cが0.2未満では水素吸蔵特性や微粉化特性に劣り、0.4を超えるとCoの割合が多くなり、コストの低減が図れない。

【0019】Cuの割合dは0.4以下、好ましくは0.3以下であり、dが0.4を超えると初期活性特性や出力特性が損なわれ、また、水素吸蔵量も損なわれる。

【0020】a + b + c + d（以下、場合によってxと総称する）は5.00～5.35であり、xが5.00未満では電池寿命や微粉化特性が損なわれ、5.35を超えた場合には、水素吸蔵特性が減少すると同時に出力特性も損なわれる。

【0021】次に、本発明の水素吸蔵合金の好ましい製造方法について説明する。先ず、上記で示したような合金組成となるように、水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、例えば誘導加熱による高周波加熱溶解炉を用いて、上記水素吸蔵合金原料を溶解して溶湯となす、これを鋳型、例えば水冷型の鋳型に流し込んで水素吸蔵合金を1350～1550℃で鋳造する。また、この際の鋳湯温度は1200～1450℃である。

【0022】次に、得られた水素吸蔵合金を不活性ガス

雰囲気中、例えばアルゴンガス中で熱処理する。熱処理条件は1070～1100℃、1～6時間である。このような熱処理を行うのは、鋳造された合金の組織には通常Mn主体の微細な粒界偏析が認められるが、これを加熱することによって均質化するためである。

【0023】このようにして、コバルトの含有割合を低減し、かつアルミニウムを含有しないにも拘わらず、微粉化特性及び水素吸蔵特性に優れると共に、良好な出力特性及び初期特性を有し、しかも耐久性や保存性について高い信頼性を有する水素吸蔵合金が得られる。

【0024】この水素吸蔵合金は、粗粉碎、微粉碎後、高出力用アルカリ蓄電池の負極として好適に用いられる。かかるアルカリ蓄電池は、初期特性や低温高出力特性が良好で、合金の微粉化による負極の劣化が抑制され、サイクル寿命の長いものとなる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

【0026】【実施例1】Mm、Ni、Mn、Co及びCuを合金組成でMmNi_{4.2}Mn_{0.4}Co_{0.1}Cu_{0.1}（AB_{5.1}）となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10⁻⁴～10⁻⁵Torrまで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、水冷式銅鋳型に流し込み、1350℃（鋳湯温度1250℃）で鋳造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1080℃、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

【0027】【実施例2～9及び比較例1～3】合金組成を表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様に水素吸蔵合金を得た。

【0028】【特性評価】実施例1～9及び比較例1～3で得られた水素吸蔵合金について、下記に示す方法によってPCT容量、微粉化残存率、初期容量、電極寿命、出力特性、保存腐食を測定した。結果を表2に示す。

【0029】＜PCT容量＞45℃で測定した吸蔵特性から計算した。H/M：0～0.5MPa

【0030】＜微粉化残存率＞PCT装置で、粒度22～53ミクロンに調整した水素吸蔵合金に、30barの水素ガスを導入して水素を吸蔵させ、その後脱蔵排気する処理を10回繰り返した後、サイクル試験前の平均粒度に対するサイクル試験後の平均粒度の比で計算し、比較例1の値を100とした指数で表示した。

【0031】（電極セルの作製）粒度22～53ミクロンに調整した水素吸蔵合金粉末を、導電材及び結合材と共に所定量混合し、得られた混合粉をプレスしてペレット電極を作製し、負極とした。このペレット負極を、十分な容量の正極（焼結式水酸化ニッケル）でセパレータを間にして挟み込み、比重1.30のKOH水溶液中に

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2001-181763

5

浸漬させモデルセルを作製した。

(充放電条件の設定)

1) 初期活性化試験

・充電0.2C-130%; 放電0.2C-0.7Vカット

・サイクル: 15サイクル

・温度: 20℃

2) 出力特性

・充電0.2C-130%; 放電1C-0.7Vカット

・温度: 0℃

3) 寿命試験

・充電2C/3-1h; 放電2C/3-1h

・サイクル: 100サイクル

【0032】<初期容量>上記初期活性試験で、1サイクル目の放電容量の値を表示した。

【0033】<電極寿命>上記寿命試験後、充電0.2*

6

*C-130%、放電0.2C-0.7Vカット時の放電容量を測定し、活性化後の初期放電容量に対する比を残留容量として評価した。

【0034】<出力特性>初期活性化後、上記条件により0℃、1Cでの低温ハイレートでの放電容量を測定した。

【0035】<保存腐食>保存時の腐食挙動を評価するのに、分級した水素吸蔵合金粉末をPCT評価用セルで水素を1回吸蔵させて活性化処理を施し、これをアルゴン不活性ガス中で比重1.30のKOH水溶液中に投入し、80℃で4時間放置し、溶出試験を行い合金構成成分の溶出量を定量し、トータル腐食量を比較例1の値を100とした場合の指数で表示した。

【0036】

【表1】

| 合金組成 | | Mm | La | Mn | Al | Ni | Co | Cu | AB ₂ |
|------|---|----|----|------|-----|------|------|-----|-----------------|
| 実施例 | 1 | 1 | 70 | 0.35 | 0 | 4.2 | 0.4 | 0.2 | 5.15 |
| | 2 | 1 | 60 | 0.35 | 0 | 4.2 | 0.3 | 0.3 | 5.15 |
| | 3 | 1 | 50 | 0.4 | 0 | 4.2 | 0.4 | 0.1 | 5.1 |
| | 4 | 1 | 50 | 0.5 | 0 | 4.1 | 0.4 | 0.1 | 5.1 |
| | 5 | 1 | 60 | 0.5 | 0 | 4.1 | 0.3 | 0.2 | 5.1 |
| | 6 | 1 | 60 | 0.5 | 0 | 4.15 | 0.3 | 0.2 | 5.15 |
| | 7 | 1 | 50 | 0.6 | 0 | 4.1 | 0.3 | 0.2 | 5.3 |
| | 8 | 1 | 45 | 0.6 | 0 | 4.2 | 0.3 | 0.1 | 5.2 |
| | 9 | 1 | 60 | 0.6 | 0 | 4.2 | 0.2 | 0.2 | 5.2 |
| 比較例 | 1 | 1 | 40 | 0.4 | 0.3 | 3.55 | 0.75 | 0 | 5.0 |
| | 2 | 1 | 90 | 0.4 | 0 | 4.2 | 0.4 | 0.1 | 5.1 |
| | 3 | 1 | 60 | 0.4 | 0 | 4.4 | 0.3 | 0 | 5.1 |

【0037】

【表2】

| 合金組成 | | PCT容量 (H/MO) | 微粉化特性 D (%) | 初期容量 (mAh/g) | 電極寿命 (-) | 出力特性 0℃・1C (mAh/g) | トータル 腐食量 (-) |
|------|---|-----------------|-------------------|-----------------|-------------|--------------------------|--------------------|
| 実施例 | 1 | 0.83 | 92 | 180 | 98 | 240 | 55 |
| | 2 | 0.82 | 93 | 175 | 99 | 235 | 45 |
| | 3 | 0.84 | 90 | 185 | 100 | 260 | 60 |
| | 4 | 0.85 | 92 | 180 | 100 | 240 | 65 |
| | 5 | 0.87 | 87 | 200 | 100 | 240 | 55 |
| | 6 | 0.84 | 93 | 210 | 105 | 250 | 50 |
| | 7 | 0.83 | 96 | 195 | 110 | 240 | 40 |
| | 8 | 0.85 | 89 | 210 | 98 | 245 | 50 |
| | 9 | 0.88 | 90 | 180 | 99 | 230 | 45 |
| 比較例 | 1 | 0.80 | 90 | 60 | 100 | 220 | 100 |
| | 2 | 0.86 | 86 | 175 | 92 | 230 | 140 |
| | 3 | 0.86 | 83 | 180 | 85 | 185 | 190 |

【0038】表2の結果から明らかなように、実施例1～10は比較例1～3よりも出力特性に優れ、またトータル腐食量も少ない。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の水素吸蔵*

*合金は、コバルトの含有割合を極めて少なくすることと同時に、合金中の腐食成分であるアルミニウムを含有しない組成において、水素吸蔵特性に優れると共に、微粉化特性や良好な出力特性及び初期特性を有し、しかも耐久性や保存性について高い信頼性を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA06 AA07 AA08 AA11 BA14
CA03 CB17 FA19 HA01 HA02